Beiträge zur Kenntnis der Oxymethylenketone und ihrer Reduktionsprodukte

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Hans Müller

aus Willyberg (Aargau)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1921.

Beiträge zur Kenntnis der Oxymethylenketone und ihrer Reduktionsprodukte

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Hans Müller

aus Willyberg (Aargau)

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1921.

Herrn Hans Müller wurde von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 29. Oktober 1921 erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der chem. Anstalt der Universität Basel
2. in der Universitätsbibliothek Basel
3. in der Schweiz. Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. F. Fichter.

Basel, den 29. Oktober 1921.

Prof. Dr. *H. Mohrmann.*

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen IV Fasciculus Sextus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548211_0293

Einleitung.

Die vor einiger Zeit gelungene Reduktion des Oxymethylen-camphers zu Camphylcarbinol, einem primären Alkohol, mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in einer Ausbeute von 85—90% der Theorie, veranlasste uns, auch andere Oxymethylenverbindungen der Einwirkung dieses Reduktionsmittels zu unterwerfen, um auf solche Weise zu weiteren primären Alkoholen zu gelangen, denn an Methoden zur Gewinnung dieser Körper ist die synthetische Chemie noch recht arm.

Zu den nachfolgend beschriebenen Arbeiten benützten wir: Oxymethylen-acetophenon, Oxymethylen-benzyl-aceton und Oxymethylen-methyl-benzyl-aceton. Wir mussten sehr bald die Erfahrung machen, dass die Reduktionen hier lange nicht so glatt verlaufen, wie beim Campherderivat, sondern dass sie von zahlreichen Nebenreaktionen begleitet sind, welche den Verlauf der Hydrierung sehr kompliziert gestalten. Die grosse Unbeständigkeit der zur Verarbeitung gelangenden Oxymethylen-ketone sowie ihrer Reduktionsprodukte trägt bis zu einem gewissen Grade die Schuld an den eigentümlichen Resultaten dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

I. Oxymethylen-acetophenon und seine Reduktionsprodukte.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH{=}CH \cdot OH$

Die praktische Darstellung des von *Claisen*[1]) aufgefundenen Oxymethylen-acetophenons ist von *v. Bülow* und *Sicherer*[2]) ausgearbeitet worden. Sie geben an, das Natriumsalz des Körpers sei immer durch Natriumformiat verunreinigt; dieser Übelstand aber kann vermieden werden, wenn man bei der Synthese Feuchtigkeit vollkommen ausschliesst und reines, weisses, frisch dargestelltes Natriumäthylat anwendet[3]).

Die Ausbeute beträgt dann 95 % der Theorie. Zur weiteren Reinigung wurde das trockene Salz mit möglichst trockenem Äther in einem *Soxhlet*-Apparate extrahiert. In geschlossenem Gefässe ist es verhältnismässig beständig, an der Luft färbt es sich in wenigen Stunden braunrot; es liess sich deshalb auch nicht umkrystallisieren. Aus seiner wässerigen Lösung fällt Kupfersulfatlösung das dunkelolivgrüne, recht beständige Kupfersalz (Ausbeute = 75 % vom Natriumsalz); es wird beim Anreiben mit einem Glasstabe sogleich krystallinisch. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich; durch Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol erhält man es in dunkelolivgrünen Blättchen.

Das aus dem Natriumsalz in üblicher Weise isolierte Oxymethylenderivat zersetzt sich beim Versuche, es unter vermindertem Drucke zu destillieren, schon bei einer Ölbadtemperatur von 60° unter lebhafter Gasentwicklung, und zurück bleibt eine schwarze, glasige Masse; ebenso lässt es sich nicht mit Wasserdampf destillieren. In verdünnter Alkalilauge löst sich der Körper nie vollständig auf; es bleiben immer gelbe Flocken zurück und das aus dem Filtrate herausgearbeitete gelbe Öl verhält sich dann wiederum so. Deshalb musste das Oxymethylenketon aus umkrystallisiertem Kupfersalze dargestellt werden, obgleich dieses Verfahren mit beträchtlichen Verlusten verbunden ist.

[1]) *Claisen*, B. **20**, 2192 (1887).

[2]) *v. Bülow* und *Sicherer*, B. **34**, 3891 (1901).

[3]) Der dazu notwendige Alkohol war zweimal über Natrium destilliert worden.

Reduktion des Oxymethylen-acetophenons.

1. Mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel.

16 gr der Substanz werden in 160 gr Alkohol von 50% gelöst und mit 25 gr pyrophorem Nickel geschüttelt. In den ersten fünf Minuten werden 200 cm^3 Wasserstoff aufgenommen, dann aber findet sofort ein starker Abfall in der Wasserstoff-Aufnahme statt; nach 13 Stunden ist gerade die Hälfte des nötigen Wasserstoffs angelagert (1210 cm^3, ber. 2400 cm^3) und die Reduktion hört dann vollkommen auf. Deswegen wurde versucht, das Natriumsalz zu hydrieren, 16 gr des Salzes, gelöst in 160 cm^3 Wasser mit 25 gr Nickel. Diese Reduktion verlief günstiger als die der freien Verbindung. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte anfangs zwar langsamer, blieb aber viel gleichmässiger; nach neun Stunden war die berechnete Menge des Gases (2100 cm^3) absorbiert, ohne dass die Wasserstoffaufnahme gleich Null geworden wäre. Bei der Aufarbeitung aber zeigte es sich, dass ein grosser Teil des Natriumsalzes unverändert geblieben war; denn aus der wässrigen Lösung konnten ca. 6 gr Oxymethylenverbindung mit Äther ausgeschüttelt werden. Diese Art der Reduktion hat gegenüber der in alkoholischer Lösung den grossen Nachteil, dass die Reduktionsprodukte in wässriger Lösung ausfallen und beim starken Schütteln eine Emulsion bilden, wodurch der Katalysator immer mehr unwirksam wird; ein Zusatz von Äther hatte keinen Erfolg. Nach beendigter Hydrierung wurde der Inhalt der Schüttelflasche sofort im Extraktionsapparat (also Katalysator und Flüssigkeit) mit Äther ausgezogen, das dunkelrote Extrakt mit verdünnter Natronlauge zweimal durchgeschüttelt (zur Entfernung von etwa vorhandenem Oxymethylenkörper) und über Magnesiumsulfat getrocknet; nach dem Abdestillieren des Äthers wurde unter vermindertem Drucke destilliert. Unter 11 mm Druck ging zuerst bei 90—92° ein angenehm riechendes Öl über, ca. 2 gr, dann stieg das Thermometer rasch; bei 175° folgte dann die zweite Fraktion, ein farbloses, dickliches Öl, ca. 1,5 gr[1]).

2. Reduktion mit Natriumamalgam. Verschiedene Versuche wurden mit 3-proz. Natriumamalgam als Reduktionsmittel ausgeführt. Unter guter Eiskühlung wurde so lange reduziert, bis keine Enolreaktion mit Ferrichlorid mehr nachzuweisen war; während der ganzen Operation wurde Kohlendioxyd eingeleitet. Bei einem anderen Versuche wurde mit Äther überschichtet, damit die Hydrierungsprodukte der

[1]) Hauptprodukt der Reaktion war ein dunkles, zähflüssiges Öl, das sich beim Destillieren unter vermindertem Drucke vollkommen zersetzte.

Wirkung des Amalgams sogleich entzogen werden sollten. 20 gr Natriumsalz verlangten etwa 400 gr Amalgam. Bei der Aufarbeitung konnten in beiden Fällen bloss 2 gr des bei 175° siedenden Körpers erhalten werden, dagegen nichts von der niedriger siedenden Fraktion; der Rest war ein fast schwarzes Harz.

3. Reduktion mit Aluminiumamalgam. Eine Lösung von 25 gr Oxymethylen-acetophenon (aus dem Kupfersalz) in 300 cm³ feuchtem Äther versetzte man, unter guter Kühlung mit Eis, portionenweise mit 40 gr Aluminiumamalgam, nach 12 Stunden gab eine Probe die Ferrichlorid-Reaktion nicht mehr. Das Reaktionsprodukt bildete eine honigartige, gelbe Masse, aus welcher beim Anreiben mit Methylalkohol ca. 1 gr einer weissen, pulverigen Substanz gewonnen werden konnte, schwer löslich in den meisten organischen Solventien, vom Smp. 220—225°. Ihre kleine Menge schloss eine weitere Untersuchung aus. Aus der methylalkoholischen Lösung wurde nach dem Abdunsten des Alkohols ein dickes, gelbes Öl erhalten, aus welchem nach sehr mühsamem Fraktionieren einige Tropfen des bei 92°, und etwa 4 gr des bei 175° (unter 11 mm Druck) siedenden Körpers gewonnen werden konnten.

4. Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid. Zu einer Lösung von 20 gr Natriumsalz und 5 gr Ammoniumchlorid in 200 cm³ Wasser fügte man unter guter Eiskühlung und kräftigem Rühren mit der Turbine 11 gr Zinkstaub im Verlaufe einer Stunde hinzu. Die Lösung färbte sich sofort grünlich und unter lebhafter Ammoniakentwicklung schied sich ein voluminöser Niederschlag ab, so dass nach zwei Stunden Rühren der ganze Inhalt des Gefässes zu einem dicken Brei erstarrte. Bei der Destillation mit Wasserdampf konnten daraus, nach weiterer Verarbeitung des Destillates, 3 gr des niedriger siedenden Körpers und aus dem Rückstande durch Extraktion mit Äther 2 gr der höher siedenden Verbindung erhalten werden.

1-Phenyl-trimethylen-glykol-1,3.

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$

Der höher siedende Anteil der Reduktionsprodukte des Oxymethylenacetophenones ist, wie aus der Analyse und seinen Umsetzungen mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ein Glykol. Die Verbindung siedet unter 11 mm Druck bei 175°, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung; denn das Destillat ist stets etwas milchig getrübt durch Spuren von Wasser, welche sich während des Siedens abgespalten haben. Nimmt man das Destillat in Äther auf, trocknet über geglühtem Magne-

siumsulfat und destilliert den Äther im Vakuum ab, so erhält man ein reines Präparat, ein farb- und geruchloses Öl.

0,1637 gr Subst. gaben 0,4259 gr CO_2 und 0,1155 gr H_2O

$C_9H_{12}O_2$	Ber. C 71,05	H 7,90 %
	Gef. „ 70,98	„ 7,88 %

Dibenzoylester des 1-Phenyl-trimethylen-glykol-1,3.

$C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$

10 gr Glykol wurden in 16 gr reinem Pyridin gelöst und unter Kühlung tropfenweise mit 20 gr Benzoylchlorid versetzt; zur Beendigung der Reaktion wurde sodann noch zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde in Eiswasser und Salzsäure gegossen, mit Äther extrahiert, die Lösung mit Salzsäure und dann mit Soda gewaschen und der Äther verjagt. Der Rückstand, ein zähflüssiges Öl, erstarrte nach dem Abkühlen im Kältegemisch und häufigem Anreiben mit einem Glasstabe nach vier Tagen zu einem Krystallkuchen. Man konnte den Körper aus Ligroin beim allmählichen Abdunsten in weissen, seideglänzenden Krystallnadeln, in Rosetten büschelförmig angeordnet, erhalten, bei 51° schmelzend.

0,1298 gr Subst. gaben 0,3645 gr CO_2 und 0,0646 gr H_2O

$C_{23}H_{20}O_4$	Ber. C 76,64	H 5,60 %
	Gef. „ 76,58	„ 5,57 %

Benzoylester des Zimtalkoholes.

$C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$

Wird der Dibenzoylester des Glykoles erhitzt, so verliert er eine Molekel Benzoësäure und geht über in das Benzoat des Zimtalkoholes.

$$C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CO_2H + \\ + C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$$

Die Verbindung wurde in einem *Anschütz*-kolben (Säbelkolben) 3 Stunden lang unter vermindertem Drucke in einem Ölbade auf 150 bis 160° erhitzt, die Benzoësäure sublimierte langsam in die Vorlage über. Dann wurde der Rückstand im Kolben in Äther aufgenommen, mit Soda gründlich gewaschen und getrocknet. Bei der nachfolgenden Destillation ging die ganze Menge ohne Vor- oder Nachlauf unter 13 mm von 207—210° über, bei der zweiten Destillation zeigte der Körper den genauen Siedepunkt von 209° (13 mm). Angenehm, aromatisch riechendes Öl, stark lichtbrechend.

0,1632 gr Subst. gaben 0,4823 gr CO_2 und 0,0856 gr H_2O

$C_{16}H_{14}O_2$	Ber. C 80,67	H 5,88 %
	Gef. „ 80,63	„ 5,87 %

Aus Zimtalkohol wurde auf dieselbe Weise mit Benzoylchlorid und Pyridin das Benzoat dargestellt, es besass genau denselben Siedepunkt und die übrigen Eigenschaften. Schliesslich wurde der Ester verseift, indem 5 gr in 60 gr Alkohol gelöst, mit 3 gr Ätzkali während zwei Stunden gekocht wurden. Dann wurde vom ausgeschiedenen Kaliumbenzoat abfiltriert, aus dem Filtrate fällte Wasser ein gelbliches Öl. Es wurde in Äther aufgenommen und die Lösung mit verdünnter Salzsäure, Soda und Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein Öl zurück, welches durch starkes Abkühlen allmählich zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Die glänzenden Krystalle besassen den Smp. des Zimtalkoholes: 33°, und besassen alle charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers.

α-Phenyl-allylalkohol.

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH{=}CH_2$

Der zweite bei der Hydrierung des Oxymethylen-acetophenones entstehende Körper ist zweifellos der α-Phenyl-allylalkohol. Er siedet unter Atmosphärendruck bei 214°, unter 11 mm bei 92°, leicht bewegliches, farbloses, angenehm keton-artig riechendes Öl, verhält sich gegenüber Brom und Permanganat stark ungesättigt.

0,1462 gr Subst. gaben 0,4284 gr CO_2 und 0,0974 gr H_2O

$C_9H_{10}O$ Ber. C 80,02 H 7,46 %
Gef. „ 79,94 „ 7,43 %

Benzoylester des α-Phenyl-allylalkohols.

$C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH{=}CH_2$

Der Alkohol konnte mit Benzoylchlorid und Pyridin in üblicher Weise in das Benzoat verwandelt werden; die Ausbeute daran betrug 85 % der Theorie. Bewegliches, schwach aromatisch riechendes, farbloses Öl, welches unter 12 mm bei 182° siedet.

0,1559 gr Subst. gaben 0,4613 gr CO_2 und 0,0818 gr H_2O

$C_{16}H_{14}O_2$ Ber. C 80,67 H 5,88 %
Gef. „ 80,62 „ 5,87 %

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird der Ester leicht und quantitativ verseift.

Oxydation des α-Phenyl-allylalkohols mit Ozon.

Wenn die oben angenommene Konstitutionsformel des niedriger siedenden Produktes der Reduktion richtig war, so musste bei der Oxydation Mandelsäure erhalten werden. Diese Operation sollte mit Ozon ausgeführt werden, doch musste vorerst untersucht werden, ob Mandelsäure nicht selbst dadurch angegriffen und oxydiert wird. Ein

Versuch, der mit 4 gr Mandelsäure ausgeführt wurde, ergab, dass bei achtstündiger Einwirkung von Ozon 0,5 gr Benzoësäure entstanden waren neben 3 gr unveränderter Mandelsäure. Nun wurden 8 gr α-Phenyl-allylalkohol, gelöst in 80 gr Tetrachlorkohlenstoff, während acht Stunden unter guter Eiskühlung ozonisiert, wobei die ursprünglich klare Lösung sich stark trübte. Die Flüssigkeit wurde dann, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, eine Stunde lang auf 100° erwärmt, mit Soda alkalisch gemacht und der Tetrachlorkohlenstoff mit Wasserdampf abdestilliert. Der Rückstand wurde nach dem Ansäuern mit Äther ausgezogen, und der Äther verjagt, wobei ein gelbliches, stark nach Ameisensäure riechendes Öl zurückblieb. Es wurde nun mit Wasserdampf destilliert, wobei Benzoësäure und Ameisensäure übergingen, der Kolbenrückstand wurde mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Abtreiben des Lösungsmittels blieb ein gelblicher, fein krystallinischer Rückstand, der, aus heissem Benzol umkrystallisiert, glänzende, farblose Blättchen vom Smp. 118° lieferte. Eine Mischung mit reiner Mandelsäure liess keine Schmelzpunktserniedrigung erkennen. Die Oxydation verlief also folgendermassen:

$$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH{=}CH_2 + 2O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H + HCO_2H$$

Sieht man von der beträchtlichen Menge harzartiger Nebenprodukte ab, welche bei der Reduktion des Oxymethylen-acetophenones sich bilden — die vermutlich Pinakone und höher molekulare Kondensationsprodukte enthalten —, so verläuft die Hydrierung so, dass gleichzeitig die Doppelbindung reduziert wird und die Ketogruppe, im Gegensatze zum Oxymethylen-campher, bei welchem, wenigstens mit Wasserstoff und Nickel[1]), die Ketogruppe gar nicht angegriffen wird; wir erhalten also zunächst einen zweiwertigen Alkohol.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH{=}CH \cdot OH + 2\,H_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH{=}CH_2$$

Das Glykol verliert aber leicht ein Mol. H_2O und geht dann über in den Phenyl-allylalkohol, ob schon unter dem Einfluss des Nickels[2]) oder erst bei der Destillation lässt sich vorerst nicht feststellen.

[1]) Dass unter Umständen durch dieses Reduktionsmittel auch die Keto-Gruppe angegriffen werden kann, fanden schon *Rupe, Werder* und *Takagi* (Helv. **I**, 314 (1918)) beim Camphoryliden-aceton, allerdings dort nur in geringem Masse.

[2]) Helv. **I**, 470 (1918).

II. Die Reduktionsprodukte des 1-Oxymethylen-1-benzyl-acetons.

Darstellung von Benzylaceton.

Benzylaceton wurde aus Benzalaceton vermittelst Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel dargestellt. Die Aufnahme von Wasserstoff erfolgt mit geradezu verblüffender Leichtigkeit und Geschwindigkeit. 200 gr Benzalaceton wurden in 800 cm^3 Alkohol von 50% gelöst, dazu kamen 200 gr Nickelkatalysator, beim Schütteln mit Wasserstoff wurden in fünf Minuten ungefähr 5 Liter absorbiert, so dass die nötige Menge von 30,4 Litern in 31 Minuten aufgenommen war: die Reduktion verläuft bis zum Ende ohne Nachlassen. Der Inhalt der Schüttelflasche wird der Wasserdampfdestillation unterworfen; zuerst geht Alkohol über, der aber schon ziemliche Mengen des Ketons enthält. Sobald das Destillat ölig wird, wechselt man die Vorlage; die ganze Destillation dauert fünf Stunden (im Destillate darf Kochsalz keine Trübung mehr erzeugen).

Das auf dem Kondenswasser schwimmende, farblose Öl wird mit Äther ausgeschüttelt, von der wässrigen Lösung getrennt und letztere mit Kochsalz gesättigt. Nach kurzer Zeit hat sich eine nicht unbeträchtliche Menge Keton ausgeschieden. Das zuerst erhaltene alkoholische Destillat wird nun mit dieser Emulsion verdünnt, und das ganze noch zweimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit wenig Wasser durchgeschüttelt, um möglichst allen Alkohol zu entfernen, und dann über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man das Keton als farbloses, angenehm riechendes Öl, in einer Ausbeute von 98—100%. Bei 12 mm Druck rektifiziert, destilliert die ganze Masse ohne Vor- und Nachlauf zwischen 112—113° und ist nach der ersten Destillation vollkommen rein.

1-Oxymethylen-1-benzyl-aceton.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH \cdot OH}{\overset{|}{C}} \cdot CO \cdot CH_3$$

Darstellung mit Natrium. In einen Dreihalskolben von 3 Liter Inhalt, der mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Rührwerk versehen ist, bringt man 23 gr fein gekörntes Natrium und 2 Liter Äther, durch den Tropftrichter lässt man langsam ein Gemisch von 148 gr Benzylaceton und 92 gr Äthylformiat (1¼ Mol.) zutropfen. Der Äther beginnt bald lebhaft zu sieden, gleichzeitig scheidet sich auch das Natriumsalz der Oxymethylenverbindung aus, welche den Kolbeninhalt bald zu einem

dicken Brei erstarren lässt, so dass kräftiges Rühren unerlässlich ist. Nach dem Eintragen des Formiates wird unter beständigem Rühren noch zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, worauf man 24 Stunden stehen lässt. Ausbeute an Natriumsalz = 85% der Theorie.

Darstellung mit Natriumamid. Dreihalskolben von einem Liter Inhalt, Apparatur wie oben beschrieben (der Rührer läuft nicht in einer Messingstopfbüchse, sondern in einer langen Glasröhre). In den Kolben kommen 20 gr unter 150 cm³ reinem Benzol sehr fein zerriebenes Natriumamid, durch den Tropftrichter lässt man die Mischung von 45 gr Benzylaceton und 150 gr Benzol mit der Geschwindigkeit zufliessen, dass das sich von selbst erwärmende Reaktionsgemisch in gelindem Sieden bleibt; durch den mit Natronkalkrohr verschlossenen Kühler entweicht viel Ammoniak. Kräftiges Rühren ist nötig. Nach Beendigung der Hauptreaktion erwärmt man noch drei Stunden unter Rühren auf dem Wasserbade, lässt erkalten und giesst dann die hellgelbe (ursprünglich dunkelrote) Benzollösung, aus der sich das Natriumsalz nicht ausgeschieden hat, vorsichtig vom überschüssigen Natriumamid in eine Enghalsflasche von einem Liter Inhalt ab. Ihre Öffnung wird mit einem zweifach tubulierten Aufsatz versehen, durch den ein Rührer und ein Tropftrichter eingeführt werden kann. Unter guter Eiskühlung lässt man langsam 38 gr Amylformiat hineintropfen, dann rührt man noch eine Stunde und lässt über Nacht stehen. Das in einer Ausbeute von 80% ausgeschiedene Natriumsalz, eine gallertartige Masse, wird auf einer Nutsche scharf abgesogen, der Presskuchen wird in einem *Soxhlet*-apparat mit Äther gewaschen.

Darstellung mit Natriumäthylat. In den oben beschriebenen Apparat bringt man 68 gr frisch bereitetes, alkoholfreies, ganz weisses Natriumäthylat, das man in einem warmen Mörser rasch fein pulverisiert hat, unter 250 cm³ absoluten Äther und lässt, unter sehr guter Kühlung mit Eis, langsam, unter kräftigem Rühren oder Schütteln, ein Gemisch von 148 gr Benzylaceton und 90 gr Äthylformiat hinzutropfen. Man lässt über Nacht stehen, der Kolbeninhalt bildet dann einen fast farblosen, dicken Krystallbrei, Ausbeute = 95% der Theorie. Das trockene Salz wird zweckmässig durch Behandeln im *Soxhlet*-apparat mit Äther vollkommen gereinigt.

Nach der letzten Methode wurde gewöhnlich gearbeitet, weil hiebei die Natriumsalze der beiden strukturisomeren Oxymethylenbenzyl-acetone gleichzeitig entstehen; das der 1-Verbindung in einer Ausbeute von 80%, das der 3-Verbindung zu 10 –15% (vom angewandten Benzylaceton). Die Ausbeute an der zweiten Form hängt übrigens ab

von der Güte des Natriumäthylates; über ihre Eigenschaften wird am Schluss berichtet. Die gereinigte Salzmasse wird in 500 cm³ Eiswasser gelöst und unter Rühren mit konzentrierter Cuprisulfat- oder -acetatlösung im Überschuss versetzt, das Gemisch der beiden Cuprisalze fällt als fein krystallinischer dunkelgrüner Niederschlag aus und kann gut abgesogen werden. Nach dem Waschen mit Wasser und gutem Trocknen im Vakuumexsikkator wird die fein gepulverte Krystallmasse mit 500 cm³ kaltem Benzol gründlich durchgeschüttelt. Dabei geht das Salz der 3-Oxymethylen-Verbindung in Lösung, während das Cuprisalz der 1-Verbindung in kaltem Benzol so gut wie unlöslich ist. Es wird scharf abgesogen, in dem dunkel saftgrünen Filtrate befindet sich das 3-Oxymethylenderivat. Das schwer lösliche Kupfersalz wird zur Trennung von kleinen Mengen Cuprihydroxyd durch längeres Kochen mit 2 Liter Benzol in Lösung gebracht und diese rasch heiss abfiltriert; beim Erkalten krystallisiert das Salz in stahlblauen Blättchen aus. Die Zersetzung des Kupfersalzes muss sehr vorsichtig durch Schütteln mit eiskalter verdünnter Salzsäure ausgeführt werden, nachdem man schon vorher genügend Äther hinzugefügt hat; dann wird mit 2-proz. Bicarbonatlösung durchgewaschen, zwei Stunden lang mit geglühtem Magnesiumsulfat geschüttelt und der Äther im Vakuum ohne Erwärmen abgedunstet. Das 1-Oxymethylen-benzyl-aceton hinterbleibt als ziemlich dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl von angenehmem Geruche. Es hat stark saure Eigenschaften, löst sich schon in gesättigter Bicarbonatlösung mit gelber Farbe auf. Ferrichlorid färbt intensiv dunkelrot.

Das 1-Oxymethylen-benzyl-aceton ist ein sehr empfindlicher Körper. Ist es mit Spuren von Säuren verunreinigt, so kondensiert es sich sehr leicht zu β-Acetyl-inden, welches in kurzer Zeit in feinen weissen Nädelchen aus dem Öl auskrystallisiert. Das bei der Synthese erhaltene Natriumsalz darf nicht zur Abscheidung der freien Oxymethylenverbindung verwendet werden, weil es immer mehr oder weniger durch ameisensaures Natrium verunreinigt ist; Ameisensäure wirkt aber schon in Spuren so stark wasserabspaltend auf das 1-Oxymethylen-benzyl-aceton, dass schon in der ätherischen Verdünnung ein grosser Teil zum Indenderivat kondensiert wird. Das gleiche Kondensationsprodukt entsteht neben harzigen Schmieren bei der Vakuum- oder Wasserdampfdestillation. In vollkommen säurefreiem Zustande ist das 1-Oxymethylen-benzyl-aceton in geschlossenen Gefässen kurze Zeit haltbar. Bald aber färbt es sich dunkel-braunrot, wird zähflüssig und enthält dann viel Indenderivat. Mit Metallsalzen bildet es zum Teil schön krystallisierende Salze. mit primären Aminen kondensiert es sich leicht.

1. Salze.

Das Natriumsalz ist ein schwach gelbliches, amorphes Pulver, an der Luft wird es rasch rot und braun, beim Kochen seiner wässerigen Lösung wird es vollkommen gespalten zu Benzylaceton und Ameisensäure. Das Kupfersalz, schöne stahlblaue Blättchen (aus Benzol), leicht löslich in Pyridin, schwer in kaltem Benzol, Ligroïn und Aceton, hat den Smp. 184°.

0,1934 gr Subst. gaben 0,0369 gr CuO
$C_{22}H_{22}O_4Cu$ Ber. Cu 15,38 %
Gef. „ 15,25 %

Aus einer Lösung des Natriumsalzes fällt Nickelnitrat ein schwer lösliches, amorphes Nickelsalz.

2. Anilid.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \cdot CH_3$$
$$\dot{C}H \cdot NH \cdot C_6H_5$$

Aus der wässrigen Natriumsalzlösung fällt eine konzentrierte wässrige Lösung von salzsaurem Anilin, das gelbe Anilid, in theoretischer Ausbeute. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man es in prächtigen, citronengelben Nädelchen. Smp. 130—134° (unscharf).

0,1614 gr Subst. gaben 8,4 cm³ N_2 (21° und 729 mm)
$C_{17}H_{17}ON$ Ber. N 5,58 %
Gef. „ 5,74 %

3. Paratoluidid.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \cdot CH_3$$
$$|$$
$$CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$

Ebenso erhält man durch Fällen der wässrigen Natriumsalzlösung mit einer wässrigen Lösung von p-Toluidin-chlorhydrat das schwach gelbgefärbte p-Toluidid. Ausbeute: 98—100 %. Aus siedendem Alkohol krystallisiert es in glänzenden, hellgelben Nädelchen. Smp. 103°.

0,1470 gr Subst. gaben 7,0 cm³ N_2 (15° und 745 mm)
$C_{18}H_{19}ON$ Ber. N 5,28 %
Gef. „ 5,44 %

4. Amid.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \cdot CH_3$$
$$|$$
$$CH \cdot NH_2$$

Lässt man die wässrigen Lösungen von äquivalenten Mengen Natriumsalz und Ammoniumchlorid drei Tage stehen, so krystallisiert das Amid in schwach gelbgefärbten, mehrere Zentimeter langen Nadeln aus. Den gleichen Körper erhält man auch, wenn man das Oxymethylen-benzyl-aceton in konzentriertem alkoholischem Ammoniak gelöst, zwei Tage stehen lässt. Beim Einengen des Lösungsmittels krystallisiert die Verbindung in schwach gelbgefärbten Nädelchen aus.

Am besten wird die Oxymethylenverbindung in absolutem Alkohol gelöst und unter guter Kühlung mit trockenem Ammoniak gesättigt. Man lässt über Nacht stehen, saugt dann von den reichlich ausgeschiedenen, derben Krystallprismen ab und wäscht

mit wenig Alkohol nach. Da das Amid in Alkohol ziemlich leicht löslich ist, erhält man beim Eindampfen des Lösungsmittels eine zweite Krystallisation, die durch ein dunkles, schmieriges Öl verunreinigt ist, und auf Ton gereinigt wird. Totalausbeute: 58%. Die schlechte Ausbeute konnte nicht verbessert werden, und ist einzig auf die grosse Unbeständigkeit der Oxymethylenverbindung zurückzuführen.

Das Amid ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Aceton, schwer in kaltem Benzin, Gasolin, Petroläther. In heissem Wasser löst es sich nicht unbeträchtlich und kann daraus in langen, fast farblosen Nadeln erhalten werden. Aus siedendem Benzin erhält man lange, derbe Spiesse. Aus den Lösungen in Aceton und Alkohol kann das Amid mit Wasser als weisse, feine Nädelchen gefällt werden. Smp. 95°.

0,1482 gr Subst. gaben 10,5 cm³ N_2 (18° und 739 mm)

$C_{11}H_{13}ON$ Ber. N 8,0 %

Gef. „ 8,08 %

Benzoylester des 1-Oxymethylen-1-benzyl-acetons.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(=CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$$

Die Benzoylierung der freien Oxymethylenverbindung in Gegenwart von Pyridin gab sehr schlechte Ausbeuten wegen der grossen Zersetzlichkeit jener Substanz; besseren Erfolg hatten wir mit der Benzoylierung des Kupfersalzes. Eine Lösung von 10 gr dieses Salzes in 20 gr Pyridin wurde auf $-5°$ abgekühlt und sodann portionenweise mit 9 gr Benzoylchlorid versetzt (ohne starke Kühlung tritt unter Aufsieden vollkommene Verharzung ein). Nach dreistündigem Stehen wird die Reaktionsmasse, in der sich ein Krystallbrei von Cuprichlorid abgesetzt hat, mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, der Ester fällt als weisse Krystallmasse aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach, trocknet und löst in siedendem Äther, worauf man vom ungelösten Cuprichlorid abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man den Körper in zentimeterlangen, wohlausgebildeten Krystallen. Ausbeute 78%. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Toluol, Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, Benzin, Petroläther. Aus verdunstendem Aceton kann man 10 gr schwere, wohlausgebildete Krystalle erhalten, aus heissem Alkohol glänzende weisse Blättchen vom Smp. 73°.

0,1914 gr Subst. gaben 0,5410 gr CO_2 und 0,0980 gr H_2O

$C_{18}H_{16}O_3$ Ber. C 77,11 H 5,75 %

Gef. „ 77,11 „ 5,73 %

Bleibt eine alkoholische Lösung des Benzoylderivates, mit einigen Tropfen Pyridin versetzt, 24 Stunden stehen, so wird es quantitativ in Benzoësäure und Oxymethylenketon resp. Acetyl-inden gespalten.

Krystallographisches.

Der Ester krystallisiert in Säulenform. Als terminale Begrenzung wird eine Fläche festgestellt. Die Untersuchung mit der Lupe zeigt, dass sie in keinem Fall senkrecht zu den auftretenden Längsflächen bezw. zu deren Längskanten steht. Die säulige Gestalt kommt durch drei Flächenpaare zustande:

1. Zwei Prismenpaare; stumpfer Prismenwinkel ca. 130°. Die Prismenwinkel werden im spitzen Winkel abgestumpft durch das

2. dritte Flächenpaar der Längsachse. Dieses nimmt keine symmetrische Lage ein zu den beiden übrigen Flächenpaaren.

Stellt man nun einen Krystall so auf, dass der stumpfe Prismenwinkel durch die quer zum Beschauer verlaufende Achse halbiert wird, und dass ferner die Längsrichtung zur Vertikalachse gewählt wird, so erhält man folgende Flächenausbildung:

I. Zwei Paare von triklinen Prismen;

II. Triklines Makropinakoïd;

III. Trikline Pyramide; eine Fläche vorn unten rechts, die andere hinten oben links.

In Übereinstimmung mit dieser morphologischen Charakterisierung steht eine kurze optische Untersuchung. Auf prismatischen Spaltblättchen wurde annähernd der senkrechte Austritt einer der beiden optischen Achsen beobachtet. Der Achsenwinkel der Substanz ist gross; der optische Charakter wurde als negativ erkannt. Die Achsenebene liegt quer zur Längszone des betreffenden Spaltblättchens.

Aus diesen Beobachtungen geht die trikline Natur des Esters hervor. Leider erlaubten die stark geschichteten Flächen keine reflexions-goniometrische Winkelmessung.

Reduktion des 1-Oxymethylen-1-benzyl-acetons und seines Benzoylesters.

Eine grössere Reihe von Versuchen zeigte, dass es sozusagen unmöglich ist, 1-Oxymethylen-benzyl-aceton in freier Form zu reduzieren: es ist so ungemein empfindlich gegen allerlei Reagenzien und verwandelt sich so leicht in Kondensationsprodukte, z. B. in das später zu beschreibende Acetyl-inden, dass diese Versuche schliesslich aufgegeben wurden. Es zeigte sich dann aber, dass das beständigere Benzoat bequem hydriert werden konnte.

24 gr Benzoat wurden in einem Gemische von 100 cm³ Äther und 500 cm³ Alkohol mit 25 gr Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Die Reduktion erfolgte rasch und gleichmässig, bis die theoretisch nötige Wasserstoffmenge, d. h. 2050 cm³ in 30 Minuten aufgenommen war.

Hier wurde die Hydrierung abgebrochen. Nachdem vom Nickel abfiltriert worden war, wurde dieses im Extraktionsapparate mit Äther ausgezogen; dieser Äther wurde dann zum Filtrat gegeben. Die Äther-Alkohol-Lösung wurde mit dem doppelten Volumen Wasser durchgeschüttelt und dann mehrere Male mit Sodalösung und schliesslich

über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Destillation unter vermindertem Drucke lieferte neben einem kleinen Vorlaufe 7 gr eines bei 117° bis 121° übergehenden Öles; als Rückstand hinterblieben 10,5 gr unveränderter Benzoylester. Ferner konnten aus der soda-alkalischen Waschflüssigkeit 4,2 gr Benzoësäure gewonnen werden.

Bei einem zweiten Versuche kamen 28 gr Benzoëester, gelöst in 120 cm³ Äther und 580 cm³ Alkohol mit 30 gr Nickelkatalysator zur Reduktion. Die Hälfte des erforderlichen Wasserstoffs war schon in 15 Minuten aufgenommen, von da an verlief die Hydrierung viel langsamer; denn zur Aufnahme von 2500 cm³ Wasserstoff waren jetzt noch 5½ Stunden nötig. Bei der Aufarbeitung konnte kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr zurückerhalten werden; dafür waren 15 gr des Destillates vom Sdp. 117—121° (= 93% der Theorie) und 11,5 gr Benzoësäure (= 94% der Theorie) entstanden.

1-Methyl-1-benzyl-aceton.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot CO \cdot CH_3$$

Der flüssige Teil des Reduktionsproduktes siedet unter 14 mm Druck bei 118–120°; er besitzt einen sehr starken, angenehm fruchtartigen Geruch. Die Substanz ist das 1-Methyl-1-benzyl-aceton[1]).

Semicarbazon des 1-Methyl-1-benzyl-acetons. Das wie üblich in alkoholischer Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat hergestellte Semicarbazon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nädelchen vom Smp. 112°.

0,1334 gr Subst. gaben 22,45 cm³ N_2 (17°, 738 mm)
$C_{12}H_{17}ON_3$ Ber. N 19,18%
Gef. „ 19,23%

III. 3-Oxymethylen-1-benzyl-1-methylaceton.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH{=}CH \cdot OH$$

1-Methyl-1-benzyl-aceton gibt ein Oxymethylenderivat, welches genau so unter Verwendung von Natriumäthylat erhalten werden kann wie das Oxymethylen-benzyl-aceton selbst; die Ausbeute an Natriumsalz beträgt 82%. Das freie Oxymethylenketon, das dritte der in der Einleitung aufgezählten, bildet feine weisse Nädelchen vom

[1]) In der Literatur findet man verschiedene Siedepunkte. *Harries* und *Müller* geben an: unter 13 mm Sdp. 110—115°, unter Atmosphärendruck 234° (C. **1902**, I. 871). *Miller* und *Rhode* fanden Sdp. 238—239° (B. **23**, 1884 (1890)).

Smp. 62°, die durch Lösen in Alkali und Ausfällen rein erhalten werden können.

0,0548 gr Subst. gaben 0,1522 gr CO_2 und 0,0367 gr H_2O

$C_{12}H_{14}O_2$ Ber. C 75,79 H 7,42%
Gef. „ 75,77 „ 7,49%

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln (ausser Wasser) ist die Verbindung sehr leicht löslich. In der alkoholischen Lösung bewirkt Ferrichlorid eine dunkel kirschrote Färbung. Aus der Lösung des Natriumsalzes fällt Kupfersulfat ein blassgrünes Kupfersalz, das, aus Aceton mit Eiswasser ausgefällt, fein krystallinisch erhalten werden kann; Nickelnitrat fällt ein grünlichweisses, amorphes Salz.

Andere Darstellung von 1-Methyl-1-benzyl-aceton.

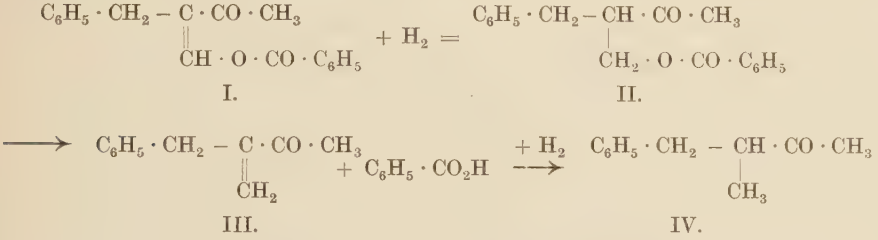
10 gr Methyl-benzyl-acetessigester wurden in einem Gemisch von 50 cm³ Eisessig und 20 cm³ reiner konzentrierter Salzsäure so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis mit Barytwasser kein Kohlendioxyd mehr nachgewiesen werden konnte. Nach ca. fünf Stunden war die Ketonspaltung beendet. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen in das vierfache Volumen Wasser gegossen und das ausgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Nach dem sorgfältigen Waschen mit Soda und Trocknen über geglühter Pottasche wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert (14 mm).

Neben etwas unverändertem Ester konnte eine Fraktion von 113—118° erhalten werden, die nachher bei 118—120° kochte und genau dieselben Eigenschaften besass wie das oben beschriebene Keton, auch war das mit ihm dargestellte Semicarbazon identisch mit dem zuerst erhaltenen.

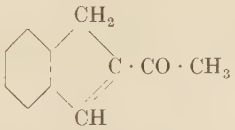
Wir kehren wieder zurück zum 1-Oxymethylen-1-benzyl-aceton.

Die vorstehend mitgeteilten Versuche über die Reduktion des 1-Oxymethylen-benzyl-acetons lassen folgenden Schluss zu: Wenngleich der Körper selbst wegen seiner grossen Unbeständigkeit und Empfindlichkeit nicht reduziert werden kann, so lässt sich doch sein Benzoylester I hydrieren, zweifellos verläuft die Reduktion in zwei Phasen. Zuerst lagert sich rasch eine Molekel Wasserstoff an die

Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen des Enols; es entsteht der Benzoësäure-ester eines primären Ketoalkohols II. Dann aber wird Benzoësäure abgespalten, sei es unter dem Einflusse des Nickels, sei es, weil der Alkohol und seine Ester sehr unbeständig sind — beides wird wohl zusammen eintreffen —, und nun wird die auf solche Weise entstandene Methylenverbindung III weiter reduziert bis zum gesättigten Methylketon IV. Dagegen wird, was hier besonders hervorgehoben werden soll, die Ketogruppe nicht angegriffen, wie das beim Oxymethylen-acetophenon der Fall war.

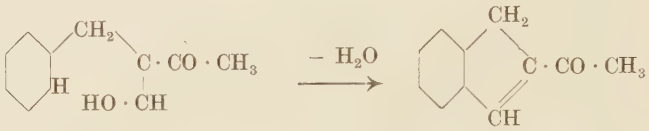


β-Acetyl-inden.



Die grosse Neigung des 1-Oxymethylen-1-benzyl-acetons, in ein Indenderivat, das β-Acetyl-inden, unter Wasserabspaltung überzugehen, ist recht bemerkenswert. Beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien, beim Destillieren unter vermindertem Drucke usw., immer entsteht dieser Körper in mehr oder weniger grossen Mengen. Am besten verläuft diese Kondensation unter Verwendung von Ameisen- oder Salzsäure, aber auch aus dem Kupfersalze kann man durch blosses Erhitzen mit Alkohol und Säure erhebliche Mengen der neuen Verbindung gewinnen. Dieser leicht verlaufende Ringschluss dürfte ein guter Beweis

für die von uns angenommene Konstitution der Oxymethylenverbindung sein:



1) Mit Ameisensäure. Die Lösung von 10 gr Oxymethylenbenzyl-aceton in 50 cm³ Äther wird mit 10 gr Ameisensäure (85-proz.) versetzt und während zwölf Stunden stehen gelassen. Die ursprünglich schwach gelbliche Lösung hat sich tiefrot gefärbt, und am Boden haben sich reichliche Mengen von Krystallnädelchen abgesetzt. Sie werden auf der Nutsche abgesogen und mit wenig Alkohol gewaschen. Durch Verdünnen der Mutterlauge mit 60-proz. Alkohol erhält man eine zweite Krystallisation, die durch dunkelrote Schmieren verunreinigt ist und auf Ton davon befreit werden kann. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Aceton erhält man den Körper in feinen weissen Nädelchen. Ausbeute: 62 %. Nebenprodukt: dunkelrote, harzige Schmiere.

2) Mit Salzsäure. 10 gr Oxymethylen-benzyl-aceton werden in 100 cm³ Äther gelöst, in die hellgelbe Lösung wird während 20 Minuten ein trockener, lebhafter Salzsäurestrom eingeleitet. Unter beträchtlicher Erwärmung, die durch Kühlen mit Eis gemässigt werden muss, wird das Salzsäuregas fast quantitativ von der Lösung absorbiert unter Bildung des Chlorids. Die ätherische Lösung trübt sich durch Ausscheiden von Wasser emulsionartig, und nach 20 Minuten zeigt eine der Lösung entnommene Probe keine Enolreaktion mehr. Das zuerst entstandene Chlorid kann nicht isoliert werden, weil es schon beim Verdunsten des Lösungsmittels eine Molekel Salzsäure verliert und unter Ringschluss in β-Acetyl-inden übergeht.

Die braunrote ätherische Lösung wird mit 100 cm³ 60-proz. Alkohol versetzt. Unter starker Erwärmung entweichen Ströme von Salzsäure. Beim Abkühlen krystallisiert das β-Acetyl-inden in schönen, glänzenden Nädelchen aus. Ausbeute: 60 % der Theorie.

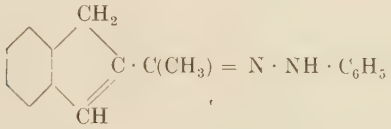
3) Darstellung aus dem Cuprisalz. In 80 cm³ Alkohol und 20 cm³ Salzsäure, die auf 70° vorgewärmt wurden, werden portionenweise unter jeweiligem Umschütteln 10 gr Kupfersalz eingetragen. Nach dem Abkühlen krystallisiert das Kondensationsprodukt in feinen, weissen Nädelchen aus. Ausbeute: 55 %.

Das β-Acetyl-inden ist ein ausserordentlich schwer löslicher Körper. In 100 Teilen siedendem Alkohol lösen sich ca. 2 Teile; in siedendem Äther ca. 3 Teile. Aus einem Gemisch von 10 Teilen Benzin und 3 Teilen Benzol krystallisiert es in langen, büschelförmig angeordneten Spiessen. Aus siedendem Aceton erhält man es in seidenglänzenden, asbestartigen Nädelchen. Smp. 122°.

0,1408 gr Subst. gaben 0,4307 gr CO_2 und 0,0794 gr H_2O

$C_{11}H_{10}O$	Ber. C 83,54	H 6,33 %
	Gef. „ 83,45	„ 6,31 %

Phenylhydrazon des β-Acetyl-indens.



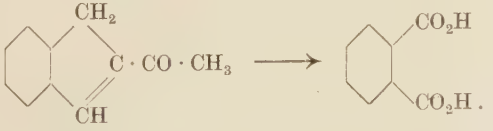
3 gr β-Acetyl-inden wurden in 50 cm³ siedendem Eisessig gelöst; zur heissen Lösung gab man unter Umschütteln die berechnete Menge (1 Mol.) Phenylhydrazin. Sofort erstarrte die ganze Reaktionsmasse zu einem gelblichen Krystallbrei. Nach dem Abkühlen wurde zur Entfernung des unveränderten Phenylhydrazins mit 100 cm³ verdünnter Salzsäure gut durchgeschüttelt. Auf der Nutsche scharf abgesogen, wurde die Krystallmasse so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagierte, und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Phenylhydrazon hat sich in theoretischer Menge gebildet. Es ist sehr schwer löslich in Äther, Alkohol, Eisessig. 100 Teile siedendes Benzol lösen ca. 3 Teile, während es in siedendem Tetrahydronaphtalin sehr leicht löslich ist, und beim Erkalten in feinen weissen Nädelchen auskrystallisiert. Smp. 225°. Das Phenylhydrazon ist ein ziemlich empfindlicher Körper. Schon beim Absaugen an der Luft färbt es sich oberflächlich rasch gelb bis braun. In geschlossenen Gefässen ist es relativ haltbar.

0,1326 gr Subst. gaben 13,25 cm³ N_2 (19°, 739 mm)

$C_{17}H_{16}N_2$	Ber. N 11,29 %
	Gef. „ 11,35 %

Die Konstitutionsformel des Indenderivates, welche übrigens wegen der so leicht sich vollziehenden Bildung kaum zweifelhaft war, konnte durch Aboxydation zu Phtalsäure bewiesen werden:



Oxydation mit Salpetersäure. 2 gr β-Acetyl-inden werden in einer Porzellanschale mit 15 cm³ reiner, konzentrierter Salpetersäure (d 1,31)

erhitzt, worauf man durch langsames Abrauchen über kleiner Flamme die überschüssige Säure verdampft. Der Rückstand ist eine bräunliche Krystallmasse, die sich in Soda unter Aufbrausen fast vollständig löst. Von einer kleinen Spur ungelöster Flocken wird abfiltriert und die klare, farblose Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedenen weissen Blättchen werden abfiltriert und durch Überführung in ihr Anhydrid als o-Phtalsäure erkannt. Das aus einem Reagenzglas in langen Nadeln sublimierende Anhydrid schmolz bei 128°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Phtalsäureanhydrid änderte sich nicht. Mit Resorcin und wasserfreiem Zinkchlorid erhitzt, bildete sich Fluoresceïn.

Oxydation mit Ozon. Wir hofften mittelst der etwas gelinder verlaufenden Oxydation mit Ozon ein Zwischenprodukt zwischen β-Acetylinden und Phtalsäure fassen zu können; dies war indessen nicht der Fall. Hinderlich bei der Ausführung dieses Versuches war die grosse Schwerlöslichkeit des Indenderivates. 4 gr des Körpers wurden in 200 cm³ Tetrachlorkohlenstoff teils gelöst, teils suspendiert, während vier Stunden ozonisiert; neben 3 gr unverändertem Ausgangsmaterial konnten 0,4 gr Phtalsäure erhalten werden.

3-Oxymethylen-1-benzyl-aceton.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH{=}CH \cdot OH$

Bei der Einwirkung von Äthylformiat auf Benzylaceton in Gegenwart von Natriumäthylat[1]) konnte neben dem als Hauptprodukt entstandenen, schwer in kaltem Benzol löslichen Kupfersalz des 1-Oxymethylenderivates auch ein in kaltem Benzol leicht lösliches Salz erhalten werden. Wird dieses Kupfersalz mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, so scheidet sich die neue Oxymethylenverbindung als teigige Masse aus; sie wird zweckmässig sogleich durch einen Wasserdampfstrom überdestilliert, worauf sie sich im Kühler und in der Vorlage in schönen weissen Nädelchen kondensiert. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Aceton, schwerer in Benzin, Benzol, Petroläther; in heissem Wasser ist er etwas löslich und kann beim Erkalten in langen, weissen, büschelig angeordneten Nadeln vom Smp. 99° gewonnen werden.

0,1398 gr Subst. gaben 0,3840 gr CO_2 und 0,0849 gr H_2O

$C_{11}H_{12}O_2$	Ber. C 75,00	H 6,82 %
	Gef. „ 74,93	„ 6,79 %

[1]) Vgl. S. 14.

In reinem, trockenen Zustande ist das Oxymethylenketon ziemlich beständig, dagegen bewirken Spuren von Mineralsäuren in kurzer Zeit vollkommene Spaltung in Ameisensäure und Benzylaceton. In Alkalien, ja schon in Bicarbonat, ist es mit citronengelber Farbe leicht löslich. Ferrichlorid erzeugt in alkoholischer Lösung eine dunkelviolettrote Färbung. Unter Atmosphärendruck destilliert, zersetzt sich die Verbindung oberhalb 150°, unter 12 mm Druck aber siedet sie ohne Zersetzung bei 139—140°.

Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes fällt Cuprisulfat ein graugrünes, amorphes Cuprisalz, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln löslich.

Benzoylverbindung des 3-Oxymethylen-1-benzyl-acetons.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH{=}CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$$

Das Benzoat kann leicht aus dem Kupfersalze mit Benzoylchlorid und Pyridin, wie oben beschrieben, erhalten werden. Aus siedendem Alkohol krystallisiert es in rein weissen Nädelchen vom Smp. 99—100°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Toluol, schwerer im Alkohol, Benzin und Gasolin.

0,1684 gr Subst. gaben 0,4754 gr CO_2 und 0,0864 gr H_2O

$C_{18}H_{16}O_3$	Ber.	C 77,11	H 5,75 %
	Gef.	„ 77,02	„ 5,74 %

Die Konstitution dieser zweiten Oxymethylenverbindung dürfte dadurch genügend festgelegt sein, dass sie nicht unter Wasserabspaltung in ein Indenderivat übergeht.

Zusammenstellung der Resultate.

I.

Bei der Reduktion von Oxymethylenacetophenon entstehen:

1. α-Phenyltrimethylenglykol-1,3.
2. α-Phenylallylalkohol.

Die Konstitution des α-Phenyltrimethylenglykol-1,3 wurde bewiesen durch:

3. Darstellung des Dibenzoats.
4. Abspaltung von einem Molekül Benzoësäure aus dem Dibenzoat.
5. Verseifen des ungesättigten Esters; Nachweis von Zimmtalkohol.
6. α-Phenylallylalkohol liefert bei der Oxydation mit Ozon Mandelsäure und Ameisensäure.
7. Benzoylester des α-Phenylallylalkohols.

II.

8. Benzalaceton lässt sich mit Nickelkatalysator und Wasserstoff in theoretischer Ausbeute zu Benzylaceton hydrieren.
9. Die Abhängigkeit der katalytischen Hydrierung von der Gegenwart des Sauerstoffs wurde nachgeprüft. Die Resultate ergaben volle Uebereinstimmung mit der Willstätter'schen Theorie.

III.

10. α-Oxymethylen-α-benzylaceton.

a) Darstellung mit Na.
b) „ „ $NaNH_2$.
c) „ „ Na-Aethylat.

Derivate:

11. Cu-Salz.
12. Anilid.
13. Paratoluidid.

14. Amid.
15. Benzoylester.
16. Die katalytische Reduktion des Benzoylesters liefert α-Methylbenzylaceton.
17. Neue Synthese des α-Methylbenzylacetons aus Methylbenzylacetessigester.
18. Semikarbazon.
19. Oxymethylenverbindung.
20. β-Acetylinden.
    a) Darstellung mit gasförmiger Salzsäure.
    b) „ „ Ameisensäure.
21. Phenylhydrazon.
22. Oxydation mit Ozon oder Salpetersäure ergibt Phtalsäure.
23. α-Oxymethylen-α'-benzylaceton.
24. Benzoylester.

VITA.

Ich, Hans Müller, von Willyberg, wurde geboren in Basel am 7. Juli 1896, als Sohn des Johannes Müller, Gärtner und seiner Ehefrau Maria, geb. Häfelfinger.

Ich besuchte die Primarschule in Arlesheim, die Untere und Obere Realschule in Basel und erhielt an letztgenannter Anstalt im Oktober 1915 das Reifezeugnis.

Instruktions- und Aktivdienst verzögerten meine Immatrikulation bis im Dezember 1916. Ein neues Aufgebot verhinderte den Beginn meiner Studien bis im Sommer 1917. Ich arbeitete zuerst in der anorganischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, dann in der organischen Abteilung unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im Januar 1919 bestand ich das erste, im März 1920 das zweite Vorexamen. Im April 1920 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit, die ich im Mai 1921 abschliesen konnte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Fichter, Rupe, Kreis, A. L. Bernoulli, Ruggli, Schmidt, Hagenbach, Zickendraht.

Allen diesen Herren gebührt mein Dank für die erhaltenen Förderungen, in besonderem Masse Herrn Prof. Dr. H. Rupe für die bewährten Ratschläge, die ich von ihm bei der Ausarbeitung der vorliegenden Arbeit erhalten habe.